

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

**UTJECAJ TRAJANJA ZAGRIJAVANJA SIRUTKE NA
TEKSTURU I ISKORISTIVOST PROTEINA I MASTI U
PROIZVODNJI BRAČKE SKUTE**

DIPLOMSKI RAD

Martina Levak

Zagreb, lipanj 2018.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET**

Diplomski studij:
Proizvodnja i prerada mlijeka

**UTJECAJ TRAJANJA ZAGRIJAVANJA SIRUTKE NA
TEKSTURU I ISKORISTIVOST PROTEINA I MASTI U
PROIZVODNJI BRAČKE SKUTE**

DIPLOMSKI RAD

Martina Levak

Mentor: Doc.dr.sc. Milna Tudor Kalit

Zagreb, lipanj 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET

IZJAVA STUDENTA
O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Ja, **Martina Levak**, JMBAG 0248042363, rođena 02.11.1993. u Koprivnici, izjavljujem
da sam samostalno izradila diplomski rad pod naslovom:

**UTJECAJ TRAJANJA ZAGRIJAVANJA SIRUTKE NA TEKSTURU I ISKORISTIVOST PROTEINA I
MASTI U PROIZVODNJI BRAČKE SKUTE**

Svojim potpisom jamčim:

- da sam jedina autorica ovoga diplomskog rada;
- da su svi korišteni izvori literature, kako objavljeni tako i neobjavljeni, adekvatno citirani ili parafrazirani, te popisani u literaturi na kraju rada;
- da ovaj diplomski rad ne sadrži dijelove radova predanih na Agronomskom fakultetu ili drugim ustanovama visokog obrazovanja radi završetka sveučilišnog ili stručnog studija;
- da je elektronička verzija ovoga diplomskog rada identična tiskanoj koju je odobrio mentor;
- da sam upoznata s odredbama Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu (Čl. 19).

U Zagrebu, dana _____

Potpis studentice

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AGRONOMSKI FAKULTET**

IZVJEŠĆE

O OCJENI I OBRANI DIPLOMSKOG RADA

Diplomski rad studentice **Martine Levak**, JMBAG 0248042363, naslova

**UTJECAJ TRAJANJA ZAGRIJAVANJA SIRUTKE NA TEKSTURU I ISKORISTIVOST PROTEINA I
MASTI U PROIZVODNJI BRAČKE SKUTE**

obranjen je i ocijenjen ocjenom _____, dana _____.

Povjerenstvo:

potpisi:

1. Doc.dr.sc. Milna Tudor Kalit, mentor

2. Prof.dr.sc. Samir Kalit, član

3. Doc. dr. sc. Iva Dolencić Špehar, član

Sadržaj

1.	Uvod.....	1
1.1.	Cilj istraživanja.....	1
2.	Pregled dosadašnjih istraživanja	2
2.1.	Sastav i svojstva sirutke.....	2
2.1.1.	Mogućnosti korištenja sirutke	3
2.2.	Proteini sirutke.....	4
2.2.1.	β -laktoglobulin	5
2.2.2.	α -laktalbumin	6
2.2.3.	Albumin krvnog seruma.....	6
2.2.4.	Imunoglobulini	7
2.2.5.	Proteoza-peptoni.....	7
2.2.6.	Ostali proteini	8
2.3.	Prehrambena i terapijska svojstva proteina sirutke.....	8
2.4.	Funkcionalna svojstva proteina sirutke	9
2.5.	Albuminski sirevi	11
2.5.1.	Tehnologija proizvodnje albuminskih sireva	13
2.5.2.	Senzorska svojstva albuminskih sireva	14
2.5.3.	Randman albuminskih sireva	14
3.	Materijali i metode istraživanja.....	16
3.1.	Tehnologija proizvodnje bračke skute.....	16
3.2.	Fizikalno-kemijske analize sirutke i bračke skute	19
3.3.	Iskoristivost masti i proteina u proizvodnji bračke skute	19
3.4.	Randman u proizvodnji bračke skute	20
3.5.	Mjerenje teksture bračke skute	20
3.6.	Statistička obrada podataka	22
4.	Rezultati i rasprava.....	23
4.1.	Fizikalno-kemijska svojstva sirutke	23
4.2.	Fizikalno-kemijska svojstva bračke skute	25
4.3.	Iskoristivost masti i proteina u proizvodnji bračke skute	26
4.4.	Utjecaj trajanja zagrijavanja sirutke na randman i teksturu bračke skute	27
5.	Zaključak.....	29
6.	Popis literature.....	30

7.	Popis slika i tablica.....	37
8.	Životopis autora.....	38

Sažetak

Diplomskog rada studentice **Martine Levak**, naslova

UTJECAJ TRAJANJA ZAGRIJAVANJA SIRUTKE NA TEKSTURU I ISKORISTIVOST PROTEINA I MASTI U PROIZVODNJI BRAČKE SKUTE

Bračka skuta tradicionalni je hrvatski albuminski sir, bijele boje te mekane i kremaste konzistencije, a proizvodi se od ovčje sirutke koja zaostaje nakon tehnološkog procesa proizvodnje bračkog sira. Skuta ima visoku prehrambenu vrijednost zahvaljujući bogatom sadržaju sirutkinih proteina koji su lako probavljivi te imaju visok stupanj iskorištenja u organizmu.

Proces proizvodnje bračke skute nije standardiziran što utječe na iskoristivost proteina i masti, randman te teksturu skute. Iako temperatura zagrijavanja i pH vrijednost utječu na sposobnost agregacije proteina sirutke, najveća varijabilnost u procesu proizvodnje bračke skute uočena je za vrijeme trajanja zagrijavanja sirutke. Stoga je cilj ovog rada bio ispitati utjecaj trajanja zagrijavanja sirutke na teksturu bračke skute te iskoristivost masti i proteina odnosno randman u proizvodnji bračke skute.

Istraživanje je provedeno na 16 šarži bračke skute, proizvedenih s različitim vremenskim trajanjem zagrijavanja sirutke na dva obiteljska poljoprivredna gospodarstva s otoka Brača. Fizikalno-kemijske analize sirutke i bračke skute uključivale su određivanje pH-vrijednosti, udjela suhe tvari, suhe tvari bez masti, mliječne masti, proteina i laktoze. Računski su određeni iskoristivost masti i proteina u proizvodnji skute te stvarni randman, dok je tekstura sira određena testom kompresije.

Rezultati su pokazali da je vremensko trajanje zagrijavanja sirutke značajno utjecalo na fizikalno-kemijska svojstva ($P < 0,05$; $P < 0,01$), teksturu ($P < 0,01$) i randman ($P < 0,05$) bračke skute. Naime, provedenim istraživanjem utvrđeno je da je najveća iskoristivost mliječne masti i proteina iz sirutke u skutu bila kada se sirutka za proizvodnju skute zagrijavala u trajanju između 28,10 – 41,00 minuta, dok su najveći randman i čvrstoća bračke skute postignuti zagrijavanjem sirutke u trajanju od 41,01 – 54,00 minuta. Vremensko trajanje zagrijavanja sirutke duže od 54,00 minute negativno se odrazilo na navedena svojstva.

Ključne riječi: *bračka skuta, sirutka, vrijeme zagrijavanja, tekstura, randman*

Summary

Of the master's thesis – student **Martina Levak**, entitled

THE IMPACT OF WHEY HEATING TIME ON THE TEXTURE AND RECOVERY OF PROTEIN AND MILK FAT IN THE PROCESS OF BRAČKA SKUTA PRODUCTION

Bračka skuta albumin cheese is a Croatian traditional whey cheese. It is white coloured cheese with soft and creamy texture, which is produced from sweet ovine whey that remains after removal of the curd during the production of Brač cheese. Skuta albumin cheese has a high nutritional value, which is the result of a rich content of proteins that are easy to digest and have high level of utilization in human body.

The process of Bračka skuta albumin cheese production is not standardized which could influence the recovery of milk fat and protein, cheese yield and texture of Bračka skuta. Although heating temperature and pH value have influence on whey protein aggregation, a duration of whey heating is the most variable factor. Therefore, the aim of this study was to examine the impact of whey heating time on the texture of Bračka skuta as well as on the recovery of milk fat and protein and on the cheese yield in the Bračka skuta albumin cheese production.

Research was conducted on 16 batches of Bračka skuta albumin cheese which were manufactured at two small-scale dairy farms located on the island of Brač. The heating time of whey in the production was different. Physicochemical analyses of whey and whey cheese included determination of pH-value, total solids, non-fat solids, fat, protein and lactose content. The cheese yield, milk fat and protein recovery were calculated using the formulas, while the cheese texture was determined by a compression test.

Based on the research results, it can be concluded that the whey heating time significantly affected physicochemical properties ($P < 0.05$, $P < 0.01$), texture ($P < 0.01$) and cheese yield ($P < 0.05$) of Bračka skuta albumin cheese. The highest milk fat and protein recovery to Bračka skuta albumin cheese was determined for the whey heating time between 28.10 – 41.00 minutes. The highest cheese yield and texture of Bračka skuta were determined for the whey heating time 41.01 – 54.00 minutes. Whey heating longer than a 54.00 minutes negatively affected the above mentioned properties.

Key wordes: *Bračka skuta, whey, heating time, texture, cheese yield*

1. Uvod

Sir predstavlja jedan od najstarijih oblika „konzerviranja“ mlijeka (Tratnik, 1998; Matutinović i sur., 2007), a kao nusproizvod nakon izdvajanja gruš u proizvodnji sira zaostaje sirutka. Iako se zbog svog kemijskog sastava smatra izuzetno vrijednim proizvodom, njen potencijal u ljudskoj prehrani često ostaje neiskorišten (Rako i sur., 2016). Sirutka je neprozirna tekućina zeleno-žute boje, bogata laktozom, proteinima i mineralima, a koja, ovisno o načinu koagulacije mlijeka, može biti kisela ili slatka. U prosjeku sadrži oko 93% vode (Jeličić i sur., 2008) i u nju prelazi oko polovice suhe tvari mlijeka: uglavnom laktoza i proteini sirutke u cijelosti, topljive mineralne tvari i vitamini B skupine, dok se vitamin C razgradi već tijekom proizvodnje sira (Tratnik, 2003).

Postoje brojne mogućnosti korištenja sirutke; za proizvodnju fermentiranih i probiotičkih napitaka, „light“ mliječnih i sirnih namaza, koncentrata proteina sirutke, albuminskih sireva, raznih deserata i dr. Kako navode Jeličić i sur. (2008), krucijalni sastojak koji sirutku stavlja u središte pozornosti na tržištu mliječnih proizvoda jesu njeni proteini. Naime, proteini sirutke imaju visoku biološku vrijednost zahvaljujući visokom udjelu esencijalnih aminokiselina poput lizina, metionina te cisteina odnosno cistina.

U Republici Hrvatskoj sirutka se uobičajeno koristi kao sirovina za proizvodnju skute. Skuta je albuminski sir i pripada skupini mekih sireva koji prema Pravilniku o sirevima i proizvodima od sireva (NN 20/2009; NN 141/2013) sadrže više od 67% vode u bezmasnoj tvari. Proizvodnja skute u Hrvatskoj je uglavnom koncentrirana na području Istre, Dalmacije i otoka (Brač, Pag, Krk i dr.). Bračka skuta proizvodi se od ovčje sirutke koja zaostaje nakon proizvodnje bračkog sira. Prema istraživanju koje su proveli Rako i sur. (2016), bračka skuta je namirnica koju ne konzumiraju samo potrošači otoka Brača, već i oni izvan tog područja, i može se smatrati namirnicom visoke nutritivne vrijednosti budući da 100 g sira zadovoljava čak 69% dnevnih potreba odraslog čovjeka za esencijalnim aminokiselinama.

Budući da se bračka skuta tradicionalno proizvodi na obiteljskim gospodarstvima, tehnološki proces proizvodnje nije standardiziran što utječe na iskoristivost masti i proteina, randman te teksturu skute. U najvećoj mjeri na sposobnost agregacije proteina sirutke utječu pH vrijednost, temperatura i vremensko trajanje zagrijavanja. Sukladno tome, u ovom će se diplomskom radu prikazati utjecaj različitog vremenskog trajanja zagrijavanja sirutke na teksturu i iskoristivost masti i proteina u proizvodnji bračke skute.

1.1. Cilj istraživanja

Cilj ovog istraživanja je istražiti utjecaj trajanja zagrijavanja sirutke na teksturu bračke skute te iskoristivost masti i proteina u proizvodnji bračke skute.

2. Pregled dosadašnjih istraživanja

2.1. Sastav i svojstva sirutke

Sirutka je tekućina zeleno-žute boje koja kao nusproizvod zaostaje nakon odvajanja grušu u procesu proizvodnje sira, a sadrži brojne vrijedne sastojke. Sastav i svojstva sirutke ovise o tehnologiji proizvodnje osnovnog proizvoda te o kakvoći korištenog mlijeka (Tratnik, 1998; Jeličić i sur., 2008). Najveći dio suhe tvari sirutke čini laktoza (mliječni šećer), a slijede proteini, mineralne tvari (uglavnom kalcij i fosfor), mliječna mast te vitamini B skupine među kojima se izdvaja vitamin B₂ (riboflavin) od kojeg i potječe zeleno-žuta boja sirutke. Kako navode Pintado i sur. (2001), od 10 L mlijeka dobije se oko 1 kg tvrdog sira i 9 L sirutke koja sadrži 88 – 99,3% laktoze, 6,3 – 12,4% masti, 21,4 – 25,1% dušičnih frakcija, 61,8 – 88,5% soli te 49 – 50% ukupne suhe tvari iz izvornog mlijeka.

Laktoza kao najvažniji sastojak sirutke ima višestruku ulogu; potiče peristaltiku crijeva i pospješuje apsorpciju kalcija i fosfora, osigurava optimalnu razinu magnezija te sprječava rast i razmnožavanje štetnih bakterija u crijevima uspostavljajući blago kiselu reakciju u crijevima (Antunac i sur., 2011). Pod utjecajem zagrijavanja laktoza prelazi u laktulozu koja, ističe Tratnik (2003), djeluje kao promotor rasta bifidobakterija. Proteini sirutke, koji gotovo u cijelosti prelaze u sirutku nakon koagulacije kazeina, uvelike se koriste u prehrambenoj industriji zbog svojih funkcionalnih svojstava. Iako u sirutku prelazi mali udio proteina u odnosu na sireve dobivene koagulacijom mlijeka sirišom, njihova je biološka vrijednost visoka zbog visokog udjela esencijalnih aminokiselina (Vasey, 2006; Tratnik i Božanić, 2012; Rako i sur., 2016). U vezanom obliku s proteinima sirutke nalaze se folna kiselina (vitamin B₉) i kobalamin (vitamin B₁₂), dok je oko 95% riboflavina (vitamina B₂) prisutno u slobodnom obliku. Svojom aktivnošću tijekom proizvodnje sira bakterije mliječne kiseline proizvode riboflavin pa njegov udio u sirutci može biti veći nego u mlijeku, a sirutka može poslužiti kao dobra polazna sirovina za proizvodnju koncentrata tog vitamina. Mliječna mast koja prelazi u sirutku bolje je dispergirana i sadrži veći postotak manjih globula nego ona u mlijeku (Režek Jambrak, 2008). Od mineralnih tvari, u sirutku uglavnom prelaze kalcij i fosfor, a njihov je udio vrlo varijabilan zbog različitih biokemijskih procesa u tehnološkom procesu proizvodnje sira.

Sastav sirutke vrlo je promjenjiv, a uvelike ovisi o vrsti mlijeka iz kojeg je dobivena te o načinu koagulacije. Slatka sirutka (dobivena djelovanjem enzima – siriša) općenito sadrži više laktoze, a osim proteina sirutke, ona sadrži i glikomakropeptid (GMP) koji nastaje enzimatskom hidrolizom κ -kazeina. Kisela sirutka dobiva se djelovanjem kiselina, stoga u odnosu na slatku, sadrži značajno veći udio mliječne kiseline i laktata, ali i veći udio mineralnih tvari. Prvenstveno se to odnosi na udio kalcija i fosfora, jer je, ističe Režek Jambrak (2008), pri većoj kiselosti sredine topljivost soli i kalcij-fosfata veća. Razlike u sastavu slatke i kisele sirutke prikazane su u Tablici 2.1.1.

Tablica 2.1.1. Prosječan sastav slatke i kisele sirutke (g/L)

Sastojak	Slatka sirutka	Kisela sirutka
Ukupna suha tvar	63,0 – 70,0	63,0 – 70,0
Laktoza	46,0 – 52,0	44,0 – 46,0
Proteini	6,0 – 10,0	6,0 – 8,0
Kalcij	0,4 – 0,6	1,2 – 1,6
Fosfati	1,0 – 3,0	2,0 – 4,5
Laktati	2,0	6,4
Kloridi	1,1,	1,1

Izvor: Jelen, 2003; Jeličić i sur., 2008

Udio proteina podjednak je u slatkoj i kiseloj sirutki, dok sadržaj slobodnih aminokiselina može biti vrlo različit. Kako navode Jeličić i sur. (2008), udio slobodnih aminokiselina u sirutki ovisi o stupnju hidrolize kazeina pri proizvodnji sireva pa slatka sirutka može sadržavati 4 puta veći, a kisela čak do 10 puta veći udio slobodnih aminokiselina od mlijeka.

2.1.1. Mogućnosti korištenja sirutke

Suvremeni način života zahtjeva kreiranje mliječnih proizvoda boljih funkcionalnih svojstava u odnosu na tradicionalne, ali i proizvoda koji ne zahtijevaju velika ekonomska ulaganja prilikom proizvodnje i u tom smislu, sirutka predstavlja idealnu polaznu sirovinu. Unatoč tome, kako navode Stanzer i sur. (2002), potencijal sirutke još uvijek je nedovoljno iskorišten te se svake godine, od 115 milijuna tona proizvedene sirutke, gotovo polovica ispušta u vodotokove ili postrojenja za preradu otpadnih voda.

Vrijednost sirutke kao napitka ističe još Hipokrat 460 god.pr.n.e. te ju preporuča u terapijama tuberkuloze, kožnih bolesti, žutice, probavnih smetnji i slično (Tratnik, 2003). Stroszel (1979) ističe usmjerenost komercijalnog korištenja sirutke u hranidbi stoke, najčešće u hranidbi svinja odnosno male prasadi zbog velikog sadržaja mineralnih tvari.

Sirutka se može iskoristiti u mnogim granama prehrambene industrije. Prerada sirutke u napitke započela je još 70-ih godina prošlog stoljeća, a do danas je razvijena čitava paleta sirutkinih napitaka (Jeličić i sur., 2008). Napitci na bazi sirutke mogu biti bezalkoholni (napitci u prahu, napitci slični mlijeku, fermentirani napitci i dijetetski napitci) te alkoholni (sirutkino pivo i vino, napitci malog sadržaja alkohola). Složeni kemijski sastav sirutke čini je dobrom hranjivom podlogom za rast mnogih bakterijskih vrsta, ali i sirovinom za pripremu probiotičkih fermentiranih napitaka (Matijević i sur., 2008). U najvećoj mjeri, sirutka se koristi za proizvodnju koncentrata, izolata i hidrolizata proteina sirutke koji se dodaju u

mnoge vrste fermentiranih mliječnih napitaka, svježih mekih sireva i sladoleda, i tako pridonose povećanju nutritivne vrijednosti dobivenih proizvoda (Jovanović i sur., 2005; Antunac i sur., 2011). Iako u manjoj mjeri, sirutka se koristi i za dobivanje skute, a uglavnom se prerađuje ovčja sirutka, jer, navode Hernández-Ledesma i sur. (2011), posljednjih se godina javila sve veća potražnja za ovčjim sirevima što je rezultiralo i velikim količinama nusproizvoda – sirutke. Zbog visoke prehrambene vrijednosti koju joj daju lako probavljivi sirutkini proteini sa visokim stupnjem iskorištenja u organizmu (Antunac i sur., 2011), potražnja za skutom je u porastu.

Kako sirutka predstavlja globalni ekološki problem, kao jedna od mogućnosti njenog korištenja navodi se proizvodnja bioplina. Bioplin je smjesa plinova od kojih glavninu čini metan (CH_4) s udjelom od 50-70%, dok ostalih 30-50% čini CO_2 (Luo i Angelidaki, 2012). Dobiva se procesom anaerobne fermentacije organske tvari koji se odvija u nekoliko stupnjeva uz djelovanje anaerobnih mikroorganizama. Krička i sur. (2009) ističu kako anaerobna fermentacija postaje sve atraktivniji način obrade otpada s visokim udjelom organske tvari, kao što je, izmeđuostalog, i sirutka, budući da rezultira proizvodnjom obnovljive energije, metana te visokovrijednog fermentiranog ostatka, koji se može koristiti kao biognojivo.

Iako je izrazito podložna biorazgradnji (~99%), zbog velikog sadržaja organske tvari i niskog alkaliteta ($2\text{ }500\text{mg CaCO}_3/\text{dm}^3$) sirutka predstavlja supstrat koji se vrlo teško anaerobno razgrađuje (Hublin, 2012a). Stoga je, kako bi se izbjegla nestabilnost procesa biorazgradnje sirutke, potrebno povećati njen alkalitet ili izvršiti razrjeđenje. U istraživanju koje su proveli Hublin i sur. (2012b), utvrđeno je kako se proizvodnja bioplina iz sirutke može optimalizirati spajanjem sirutke sa goveđom gnojovkom. Naime, za maksimalnu proizvodnju bioplina odnosno metana, u kotlastom reaktoru, optimalna je temperatura 55°C s početnim volumnim udjelom sirutke od 10% uz dodatak $5\text{ g} / \text{dm}^3$ pufera NaHCO_3 .

2.2. Proteini sirutke

Proteini sirutke su polipeptidi velike molekulske mase koji zaostaju u serumu ili sirutki nakon precipitacije kazeina pri pH 4,6 i temperaturi 20°C (Antunac i sur., 2011). Od ukupnog sadržaja proteina u mlijeku, na proteine sirutke otpada 18-20%. Proteini sirutke jednostavnije su građe i puno manji od kazeina. Primarnu strukturu proteina čini slijed aminokiselina i prostetičkih skupina, dok sekundarna i tercijarna struktura podrazumijevaju trodimenzionalnu usmjerenost molekule (Herceg i sur., 2004). Kvarterna struktura najvažnija je za funkcionalna svojstva proteina, a podrazumijeva prostorni raspored dugolančanih proteinskih kompleksa.

Proteini sirutke imaju globularnu konformaciju i termolabilni su, odnosno osjetljivi na denaturaciju djelovanjem topline (Vieria Arriaga, 2011) koja započinje već na temperaturama iznad 60°C . Denaturacija osnovne proteinske strukture može biti i reverzibilna, a prvenstveno ovisi o temperaturi i trajanju toplinske obrade. Toplinska nestabilnost sirutkinih proteina u

odnosu na kazein pripisuje se odsustvu fosfora, malom udjelu prolina i većem udjelu cistina, cisteina i metionina (Popović-Vranješ i Vujičić, 1997; Tratnik, 2003).

Sirutkine proteine najvećim dijelom čine β -laktoglobulini i α -laktalbumini, a potom slijede proteoze-peptoni, imunoglobulini i albumini krvnog seruma, a njihova koncentracija razlikuje se ovisno o vrsti mlijeka od kojeg potječu (Tablica 2.2.1.). U manjim su količinama, navode Herceg i Režek (2006), prisutni još i manji proteini poput laktoperoksidaze, lizozima, glikoproteina, krvnog transferina i laktoferina. Najveći ukupni sadržaj proteina sirutke ima ovčje mlijeko. Suprotno tome, kozje mlijeko, uz najmanji ukupni sadržaj sirutkinih proteina, ima i najmanju koncentraciju β -laktoglobulina i α -laktalbumina.

Tablica 2.2.1. Koncentracija sirutkinih proteina u kravljem, ovčjem i kozjem mlijeku

	Koncentracija (g/L)		
	Kravlje mlijeko	Ovčje mlijeko	Kozje mlijeko
Ukupni proteini sirutke	5,0 – 9,0	8,8 – 10,4	3,7 – 7,0
β -laktoglobulin	3,2 – 4,0	2,7 – 5,0	1,8 – 2,8
α -laktalbumin	1,2 – 1,5	1,2 – 2,6	0,6 – 1,1
Serum albumini	0,3 – 0,6	0,55 – 0,6	0,26 – 0,3
Laktoferin	0,05 – 0,2	0,10	0,12

Izvor: Storry i sur., 1983; Hahn i sur., 1998; Fox i sur., 2000; Hernández-Ledesma i sur., 2011

Proteini sirutke izrazito su hidrofilni te su, za razliku od kazeina, stabilni na djelovanje kiselina ili enzima. Zbog velike hidratiziranosti ne precipitiraju pri izoelektričnoj točki, budući da i u tim uvjetima sadrže dovoljne količine vezane vode, čime se održava naboj i sprečava njihova agregacija i precipitacija (Antunac i sur., 2011). U usporedbi s kazeinom, proteini sirutke imaju značajno veću biološku vrijednost zbog većeg sadržaja esencijalnih aminokiselina. Dokaz kvalitete proteina sirutke je i činjenica da se konzumacijom 1,5 L sirutke može podmiriti dnevna potreba za većinom esencijalnih aminokiselina što je ekvivalentno 0,5 L mlijeka.

2.2.1. β -laktoglobulin

β -laktoglobulin, koji čini oko 50% od ukupnih proteina sirutke, genski je proizvod mliječne žlijezde koji se izlučuje u mlijeko. To je dimer, sastavljen od dva identična peptidna lanca čvrsto povezana nekovalentnim vezama (Herceg i Režek, 2006). β -laktoglobulin sadrži ukupno 162 aminokiseline, dvije disulfidne veze i 3 tiolne skupine, i molekularne je težine 18,3 kDa. Izoelektrična točka β -laktoglobulina je pri $pH_i = 5,1$. Kako navode Herceg i sur. (2004), β -laktoglobulin pripada lipokalinskoj grupi proteina zamotan tako da je 8

antiparalelnih β -nabranih ploča formirano oko centralne šupljine – kaliksa. Konformacija β -laktoglobulina uključuje sekundarnu strukturu (dio α -uzvojnice i β -nabrane strukture) te dio neodređene strukture (slučajnog klupka) (Režek Jambrak, 2008). Zbližavanje globula ograničeno je pri pH vrijednosti svježeg mlijeka, a na 60°C dimer disocira u otopinu i ostaje pogodan za odmotavanje – denaturaciju.

2.2.2. α -laktalbumin

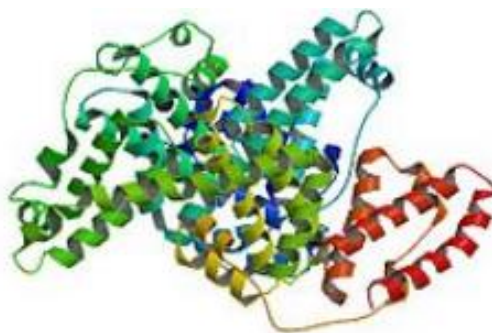
α -laktalbumin je mali globularni protein, težine oko 14 kDa (Hernández-Ledesma i sur., 2011), sastavljen od jednostrukog lanca s približno 123 aminokiseline koji sadrži osam cisteinskih skupina uključenih u disulfidne veze, te 4 aminokiseline triptofan (Režek Jambrak, 2008). Po zatupljenosti u sirutci nalazi se na drugom mjestu, odmah iza β -laktoglobulina, a čini oko 22% od ukupnih sirutkinih proteina.

Po svojoj strukturi α -laktalbumin vrlo je kompaktan protein, skoro okruglog oblika, a kako ističu Lukač-Havranek i sur. (1992), fiziološki je važan zbog regulacije aktivnosti galaktozil tranferaze u mliječnoj žlijezdi, enzima značajnog u sintezi laktoze. Dvije su genetske varijante ovog proteina, A i B, a razlikuju se po tome što B varijanta posjeduje arginin umjesto glutamin na 10. mjestu polinukleotidnog lanca. Također, varijanta B ima sličnu strukturu kao i lizozim, s kojim dijeli značajnu homologiju (Vieira Arriaga, 2011). α -laktalbumin najotporniji je protein sirutke na djelovanje topline te je mnogo otporniji na denaturaciju visokim hidrostatskim tlakom u usporedbi sa β -laktoglobulinom.

2.2.3. Albumin krvnog seruma

Jedini protein sirutke koji nije produkt mliječne žlijezde, već u mlijeko dopijeva pasivnim transportom iz krvi, je albumin krvnog seruma (Slika 2.2.3.1.). Budući da potječe iz krvi životinje, po svom je sastavu i svojstvima identičan serum albuminu, a ni imunološki se ne razlikuje od njega.

Ovaj je protein sastavljen od 582 aminokiseline, a zbog svoje veličine i strukture veže se za masne kiseline, sudjelujući u sintezi lipida (Hernández-Ledesma i sur., 2011). Iako trodimenzionalna struktura albumina krvnog seruma još nije određena, Vieira Arriaga (2011) navodi čak 75%-tnu identičnost sekvencije sa humanim albuminom krvnog seruma. Ta je struktura sastavljena od tri domene stabilizirane sa 17 disulfidnih veza i jednom slobodnom tiolnom skupinom.



Slika 2.2.3.1. Struktura albumina krvnog seruma

(Izvor: https://en.wikipedia.org/wiki/Bovine_serum_albumin)

2.2.4. Imunoglobulini

Imunoglobulini su najosjetljiviji proteini sirutke na djelovanje topline (α -laktalbumin < β -laktoglobulin < albumin krvnog seruma < imunoglobulini). Ubrajaju se u glikoproteine budući da u svojoj strukturi sadrže i ugljikohidratnu komponentu (heksoze i heksozamin). Sastavljeni su od različitih genetskih varijanti koje navedenim redoslijedom sadrže sve manje ugljikohidratnih komponenti; IgM, IgA i IgG (IgG₁ i IgG₂). Imunoglobulini imaju najvišu pH vrijednost od svih proteina sirutke između 5,6 i 6,0, a Herceg i Režek (2006) navode kako im molarna masa varira od 150 000 Da (IgG₁) do 1 000 000 Da (IgM).

Imunoglobulini čine oko 2% ukupnih proteina mlijeka te oko 10% proteina sirutke, dok ih kolostrum sadrži u značajno većem udjelu od 85 – 90%. Imunoglobulini imaju zaštitnu ulogu te je inhibicija rasta mikroorganizama u mlijeku rezultat antibakterijske aktivnosti imunoglobulina kao specifičnog obrambenog mehanizma (Mijačević i sur., 1989). Također, mogu i reducirati ili inhibirati alergijske reakcije (Tratnik, 1986; Tratnik, 2003).

2.2.5. Proteoza-peptoni

U proteoza-peptone ubrajamo frakcije vrlo heterogenog sastava koje se djelomično nalaze vezane za micelle, a dijelom se nalaze u serumu mlijeka (Režek Jambrak, 2008). Molekularne su mase 4 100 – 10 000 Da, a u mlijeku su prisutni u tragovima. Karakterizira ih stabilnost na djelovanje kiselina, enzima i topline. Ova skupina proteina utječe na stabilnost okusa mlijeka i mliječnih proizvoda kao i na vezanje minerala i vitamina, a također i kataliziraju neke biološke procese.

2.2.6. Ostali proteini

Pored osnovnih proteina prisutnih u značajnijim količinama, sirutka sadrži još neke proteinske komponente prisutne u tragovima (<1%). Od značajnijih izdvajaju se laktoferin, laktolin, laktoperoksidaza, lizozim, kalmodulin, feritin te kazeinomakropeptid (CMP).

Laktoferin je globularni multifunkcionalni protein izgrađen od 700 aminokiselina, a pripada u skupinu transferina (transportira i opskrbljuje organizam sa željezom) pa se naziva još i laktotransferin. Ovčje mlijeko sadrži nešto viši udio ovog proteina u odnosu na kravlje mlijeko, a Hernández-Ledesma i sur. (2011) navode da vrijednosti variraju od 0,1 – 0,125 mg / mL. Laktoperoksidaza je dio prirodnog imunskog sustava sisavaca koji osigurava zaštitu od invazivnih mikroorganizama i virusa. Kazeinomakropeptid se oslobađa tijekom proizvodnje sira cijepanjem κ -kazeina pod djelovanjem kimoza ili pepsina, a bogat je aminokiselinama razgranatog lanca (izoleucin i valin).

2.3. Prehrambena i terapijska svojstva proteina sirutke

Fiziološki učinci peptida svježeg mlijeka na ljudsko zdravlje potvrđeni su brojnim znanstvenim istraživanjima, a u novije se vrijeme istražuju i fiziološki učinci sirutkinih proteina. Proteini sirutke sve se više stavljaju u središte pozornosti i to uglavnom zbog svog učinka na imunološki sustav i probavu. Sve je više studija koje ukazuju potencijalnu snagu sirutkinih proteina u redukciji pojave raka, u borbi s HIV-om, djelovanju na poboljšanje imuniteta, u redukciji stresa i smanjenju kortizola, smanjenju krvnog tlaka i povećanju performansi kod sportaša (Herceg i Režek, 2006). Upravo se zbog visoke nutritivne vrijednosti i jedinstvenih funkcionalnih svojstava, proteini sirutke često koriste u prehrambenoj industriji.

Biološka vrijednost proteina sirutke znatno je veća od kazeina, ali i drugih životinjskih proteina koji se koriste u ljudskoj prehrani, zahvaljujući najvrjednijem α -laktalbuminu čiji je aminokiselinski sastav blizu biološkog optimuma (Renner, 1983; Tratnik, 2003). Matijević i sur. (2008) naglašavaju kako visokoj biološkoj vrijednosti sirutkinih proteina pridonosi još i visoki sadržaj lizina (40% više u sirutki nego u mlijeku) i tioaminokiselina (2,5 puta više u sirutki). Iskoristivost proteina u organizmu određuje omjer cistein/metionin, a porastom omjera i iskoristivost proteina raste. Taj je omjer kod proteina sirutke (α -laktalbumina) čak 10 puta veći nego kod kazeina, stoga je veća i njihova iskoristivost u organizmu. Kako navodi Tratnik (2003), upravo su zato proteini sirutke neophodni u proizvodnji hrane za dojenčad jer cistein utječe na razvoj mozga i rasterećuje još nerazvijenu jetru dojenčeta.

Proteini sirutke sadrže relativno visok udio aminokiselina razgranatog lanca (leucin, valin, izoleucin, <26%), a od posebnog je interesa leucin kao ključni signal u inicijaciji translacije mišićnih proteina (Ha i Zemel, 2003). Također, leucin ima povoljan učinak na regulaciju tjelesne težine budući da stimulira hipotalamus da producira receptore pokrenute rapamicinom, koji dovode do smanjene potrebe za unošenjem hrane.

Antimikrobni učinak sirutkinih proteina uglavnom je vezan uz laktoferin koji svojim bakteriostatskim i baktericidnim učinkom djeluje na mikroorganizme kojima je za odvijanje metaboličkih procesa neophodno željezo (osobito koliformne *E. coli* i *Enterobacter aerogenes*), a vrlo često djeluje u sinergiji sa lizozimom. Zbog svog kapaciteta vezanja željeza, djeluju kao snažni antioksidansi, a Marenjak i sur. (2006) ističu kako na identičan način djeluje i laktoperoksidaza.

Osim sadržaja imunoglobulina, koji predstavljaju glavnu barijeru protiv štetnih mikroorganizama, povoljan učinak sirutkinih proteina na imunološki sustav rezultat je i visoke koncentracije cisteina u njihovom sastavu koji je neophodan za sintezu glutationa – antikancerogenog tripeptida kojeg producira jetra za zaštitu od crijevnih tumora. Jedan od proteina bogatih cisteinom je β -laktoglobulin koji, uz navedeno, ima ulogu u apsorpciji i naknadnom metabolizmu masnih kiselina te razvoju pasivnog imuniteta sa IgG (Hernández-Ledesma i sur., 2011).

Komponente poput glikomakropeptida, koje iskazuju probiotički i/ili prebiotički učinak, stimuliraju sintezu i otpuštanje hormona kolecistokinina iz crijevnih stanica i na taj način inhibiraju vezanje toksina (Ha i Zemel, 2003). Uz to, Marenjak i sur. (2006) navode kako ovaj hormon utječe i na regulaciju unosa hrane, a njegova jača stimulacija znači umanjen apetit.

2.4. Funkcionalna svojstva proteina sirutke

Tradicionalna stajališta koja su smatrala sirutku nusproizvodom mliječne industrije s malom vrijednošću polako nestaju, a sirutka se sve više smatra potencijalnim izvorom bioaktivnih komponenti koje se mogu koristiti u formi funkcionalne hrane (Hernández-Ledesma i sur., 2011). β -laktoglobulin, kao najzastupljeniji protein sirutke, svojom funkcionalnošću uglavnom odražava funkcionalnost svih proteina sirutke.

Najvažnija funkcionalna svojstva proteina sirutke su: topljivost, viskoznost, sposobnost vezanja vode, sposobnost stvaranja pjene, želiranje i emulgirajuća svojstva (Herceg i sur., 2004). Na njih utječu brojni čimbenici od kojih su najvažniji: porijeklo sirutke, udio proteina, masti i mineralnih tvari, interakcije s drugim sastojcima hrane te stupanj denaturacije (Corradini, 1998; Foegeding i sur., 2002; Režek Jambrak, 2008). U procesu proizvodnje proteini se mogu denaturirati do određene razine pa Herceg i sur. (2008) ističu kako dva različita proteinska dodatka s potpuno istim sastavom, a različitim stupnjem denaturacije, mogu imati različite funkcionalne karakteristike. Upravo su zato funkcionalna svojstva čimbenik koji određuje ponašanje proteina tijekom proizvodnje, prerade, skladištenja i potrošnje hrane.

Topljivost je jedno od najvažnijih funkcionalnih svojstava proteina, a ujedno i preduvjet za osiguranje drugih funkcionalnih svojstava poput viskoznosti, emulgiranja, želiranja i stvaranja pjene. Na topljivost sirutkinih proteina utječu temperatura, veličina čestica i pH-vrijednost. Proteini sirutke topljivi su u širokom rasponu pH-vrijednosti (Režek

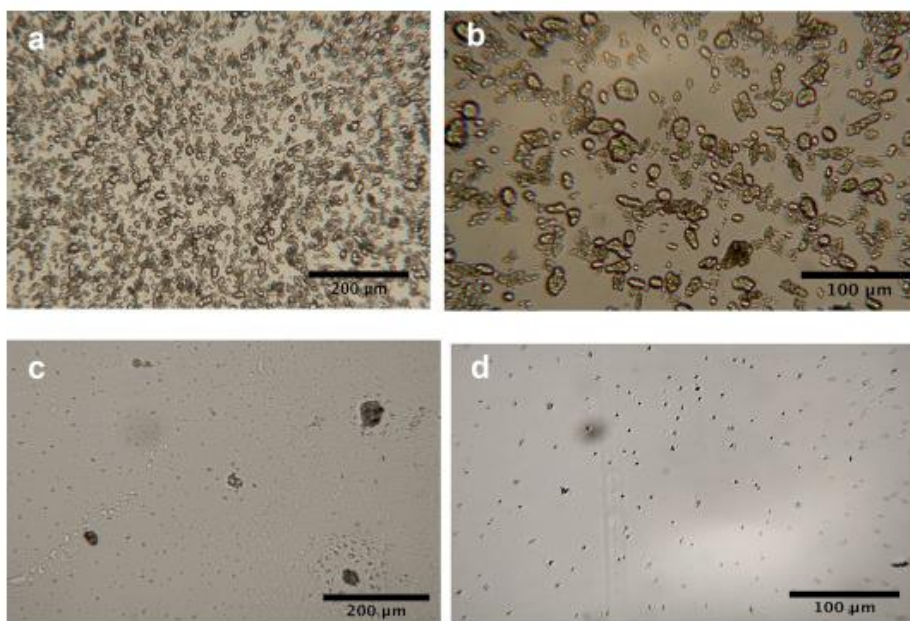
Jambrak, 2008), a najbolja topljivost utvrđena je izvan raspona njihove izoelektrične točke ($pH_i = 4 - 5$). S porastom temperature topljivost sirutkinih proteina se smanjuje, jer dolazi do njihove denaturacije i kidanja S – S veze unutar molekula. Na 70°C denaturiraju se imunoglobulini, a na 100°C β -laktoglobulin, α -laktalbumin, albumin krvnog seruma te proteoza-peptoni (Herceg i Režek, 2006).

Viskoznost koncentrata sirutkinih proteina ovisi o udjelu suhe tvari i proteina, a usko je povezana sa sposobnošću vezanja vode. Naime, njihovim zagrijavanjem kidaju se veze odgovorne za globularnu strukturu i tako stvaraju dodatna mjesta za vezanje vode, a uslijed toga viskoznost se povećava. Ukoliko ih usporedimo s većinom drugih proteina, viskoznost sirutkinih proteina u vodenoj je otopini niska (Herceg i Režek, 2006).

Sposobnost vezanja vode vrlo je važno svojstvo koje utječe na odnos slobodne i vezane vode u proizvodu, a posljedično tome na konzistenciju, stabilnost i strukturu proizvoda. Jedno je od najvažnijih svojstava u mljekarskoj, ali i pekarskoj industriji, za održavanje svježine proizvoda. Sposobnost vezanja vode sirutkinih proteina i denaturiranih sirutkinih proteina kreće se od 0,5 – 1,2 g H₂O / 1 g suhe tvari (Morr i Foegeding, 1990; Herceg i Režek, 2006).

Pjenjenje je proces tvorbe i stabilizacije mjehurića zraka u tekućini, a da bi proteini sirutke stvorili stabilnu pjenu, nužna je njihova brza difuzija na međupovršinu. Na taj se način smanjuje površinska napetost i uslijed djelomičnog otvaranja proteinske molekule, inkapsuliraju se mjehurići zraka. Asocijacijom proteinskih molekula stvara se intramolekulski kohezivni film određenog stupnja elastičnosti (Adebawale i Lawal, 2003; Herceg i sur., 2004). Kada nisu denaturirani, proteini sirutke imaju dobru sposobnost stvaranja pjene. U prisustvu masti i iznad 60°C smanjuje se sposobnost stvaranja pjene, a s povećanjem udjela proteina, pjena postaje gušća. Osim temperature te udjela masti i proteina, na sposobnost stvaranja pjene i njenu stabilnost utječu i stupanj denaturacije proteina, udio Ca i drugih iona te pH-vrijednost sredine (Morr i Foegeding, 1990; Jovanović i sur., 2005; Režek Jambrak, 2008).

Još jedna važna funkcionalna osobina sirutkinih proteina, za primjenu u proizvodnji određenih prehrambenih proizvoda, je sposobnost želiranja. Proteinski gelovi u pravilu su sastavljeni od trodimenzionalne mreže koja sadrži veliku količinu vode. Prvi je korak u tvorbi gela zagrijavanje, a u povoljnim uvjetima otopine (pH, suha tvar, sastav mineralnih tvari), proteini sirutke mogu stvarati veoma stabilne gelove (Slika 2.4.1.). Kako navodi Režek Jambrak (2008), želiranje se odvija u dvije faze; u prvoj fazi dolazi do disocijacije molekula proteina, nakon čega slijedi agregacija i asocijacija u drugoj fazi što rezultira stvaranjem gela. Da bi se postigla dobra stabilnost gela, agregacija se mora odvijati sporije.



Slika 2.4.1. Sposobnost želiranja proteina sirutke kod pH = 5 (a, b) i pH = 8 (c, d)

(Izvor: Lazidis i sur., 2016)

Najbolju sposobnost emulgiranja među proteinima sirutke ima β -laktoglobulin, a općenito proteini sirutke djeluju kao dobro emulgirajuće sredstvo zbog njihove sposobnosti smanjenja površinske napetosti između faza. Ta je sposobnost uvjetovana njihovom intramolekularnom nabranom strukturom s relativno podjednakom raspodjelom polarnih, nepolarnih, neutralnih, nabijenih odnosno nenabijenih ostataka aminokiselina. Kako su proteini sirutke topljivi u kiselim sredinama, oni imaju sposobnost emulgiranja pri niskim pH vrijednostima, iako u području izoelektričnog pH ($pH_i = 4 - 5$) tvorba stabilne emulzije nije moguća. Budući da kapacitet emulgiranja proteina direktno ovisi o topljivosti, svi čimbenici koji smanjuju topljivost, smanjuju i kapacitet emulgiranja.

2.5. Albuminski sirevi

Proizvodnja albuminskih sireva moguća je zahvaljujući specifičnim svojstvima sirutkinih proteina koji nisu osjetljivi na djelovanje kiseline ili enzima sirila pa ostaju nepromijenjeni tijekom koagulacije mlijeka, a nakon izdvajanja gruš gotovo u cijelosti prelaze u sirutku. Zagrijavanjem sirutke na visokim temperaturama ($>90^\circ\text{C}$) kroz određeno vrijeme postiže se denaturacija i koagulacija termolabilnih frakcija sirutkinih proteina koji se tada mogu iskoristiti u prehrambene svrhe u obliku albuminskog mlijeka (5-10% suhe tvari), proteinske mase (15-20% suhe tvari) ili albuminskog sira (više od 20% suhe tvari) (Tratnik i Božanić, 2012).

U svijetu postoje brojne inačice albuminskih sireva, a Salvatore i sur. (2014) naglašavaju kako se oni uglavnom proizvode prema tradicionalnoj recepturi, ovisno o

području iz kojeg potječu. Najčešće se u njihovoj proizvodnji koriste ovčja ili kozja sirutka, a ovisno o području proizvodnje, imaju i različite nazive (Tablica 2.5.1.). U usporedbi sa svježim sirevima od mlijeka, albuminski su sirevi puno mekše konzistencije, lakše su probavljivi i imaju puno veću hranjivu vrijednost. Zbog činjenice da proteini sirutke (koncentrati, izolati, a osobito hidrolizati) stimuliraju rast mnogih probiotičkih bakterija, oni se također mogu koristiti i u proizvodnji probiotičkih svježih sireva, kako albuminskih tako i kazeinskih, a zbog brojnih, hranjivo najvrjednijih proteina koji se nalaze u sirutki, sirutka pobuđuje stalno zanimanje brojnih znanstvenika širom svijeta (Tratnik i Božanić, 2012).

Tablica 2.5.1. Nazivi albuminskih sireva u nekim državama svijeta

Država	Naziv albuminskog sira
Francuska	<i>Serac, Brousse, Broccio, Greuil</i>
Njemačka	<i>Zieger, Schottenzieger, Schabzieger</i>
Grčka	<i>Manouri, Myzithra, Anthotyros</i>
Italija	<i>Ricotta</i>
Malta	<i>Cacio-ricotta</i>
Rumunjska	<i>Ziger, Urda</i>
SAD	<i>Ricotone, Ricotta</i>
Hrvatska	<i>Skuta</i>

Izvor: Kosikowski, 1982a,b; Kandarakis, 1986; Anifantakis, 1991; Pintado i sur., 2001

Kako ističu Pizzillo i sur. (2005), ricotta je vjerojatno najstariji i najpoznatiji sir koji nastaje toplinskom denaturacijom proteina sirutke. To je tradicionalni talijanski sir, a doslovni bi prijevod naziva glasio „ponovno kuhana“. Izvorno se ricotta proizvodila od ovčje sirutke na području Lazia, Sicilije i Sardinije, a kasnije je distribuirana po cijeloj Italiji kao i u druge zemlje svijeta, poput SAD-a gdje je poznata pod nazivom ricotone (Salvatore i sur., 2014). Osim sirutke koja je osnovna sirovina, u proizvodnji ricotte uobičajeno se dodaje 5 – 10% mlijeka (punomasnog ili obranog) ili vrhnja kako bi se povećao randman, ali i poboljšao okus proizvoda (Camerini i sur., 2016).

Osim Italije, i Grčka ima dugu tradiciju proizvodnje albuminskih sireva. Kaminarides i sur. (2013) navode kako se u Grčkoj godišnje proizvede 700 000 tona sirutke, a od toga se 250 000 tona koristi za proizvodnju albuminskih sireva. Najpoznatiji sirevi tog tipa su manouri, myzithra te urda. Manouri je zaštićen oznakom izvornosti (ZOI), a proizvodi se isključivo od ovčje i kozje sirutke odnosno ovčjeg i kozjeg mlijeka ili vrhnja koje se dodaje u sirutku.

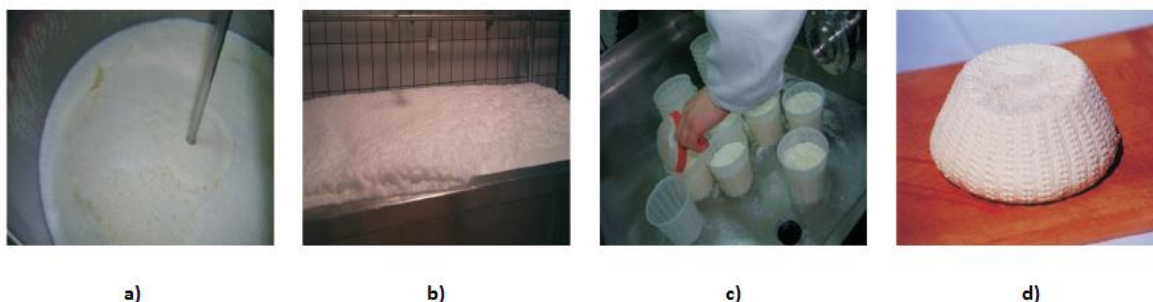
Najpoznatiji albuminski sir poznat u našim krajevima je skuta poznata i pod raznim drugim nazivima poput hurda, furda, bjelava, cvarog, provara, škuta i pujina (Baković, 1959).

Kirin (2006) pak navodi da se u primorskom i dinarskom pojasu Hrvatske sir dobiven od sirutke naziva puina, a u Hercegovini urda. Najveći prehrambeni značaj skuti daju proteini sirutke koji imaju visok stupanj iskoristivosti u organizmu i lako su probavljivi pa stoga mogu zauzeti važno mjesto u prehrani djece i starijih osoba (Rako i sur., 2016). Skuta se u našim krajevima proizvodi uglavnom na području otoka, od sirutke koja zaostaje nakon proizvodnje tvrdih ovčjih sireva kao što su primjerice krčki, brački, istarski, paški i dr. Iako se još uvijek većinom konzumira samo na području gdje se proizvodi, potražnja za skutom sve više raste, bilo od strane otočnih stanovnika, bilo od strane turista. U prilog navedenom Rako i sur. (2016) navode činjenicu da je za kupnju skute na otoku Braču, kod pojedinih proizvođača potrebno obaviti predbilježbu i tjedan dana unaprijed.

2.5.1. Tehnologija proizvodnje albuminskih sireva

Osnovni princip proizvodnje albuminskih sireva bazira se na zagrijavanju sirutke i izdvajanju proteina (Antunac i sur., 2011). Kako bi se postiglo veće iskorištenje sirovine i poboljšala svojstva proizvoda, u sirutku se može dodati punomasno ili obrano mlijeko, ili vrhnje. Sirutka, ili njezina mješavina, zakiseljena na pH 4,5 (uglavnom dodatkom limunske kiseline ili octa) zagrijava se 30 minuta na 90-95 °C te kroz to vrijeme dolazi do flokulacije sirutkinih i mliječnih bjelancevina (Kirin, 2006). Naime, zbog izrazite termolabilnosti, zagrijavanjem sirutke na spomenutoj temperaturi dolazi do optimalnog grušanja svih sirutkinih proteina (Tratnik, 1998; Antunac i sur., 2011). Formirani gruši puni se u perforirane plastične kalupe i stavlja na cijeđenje, koje, ovisno o vrsti sira, traje 12-24 sata. Proizvedeni sir pakira se u ambalažu i skladišti u odgovarajućim uvjetima.

Soljenje se može provoditi na dva načina; dodavanjem soli u sirutku za vrijeme zagrijavanja, odnosno soljenjem skute nakon ocjeđivanja preostale sirutke (Antunac i sur., 2011). Na Slici 2.5.1.1. prikazan je tehnološki proces proizvodnje albuminskog sira – Istarske skute.



Slika 2.5.1.1. Faze tehnološkog procesa proizvodnje Istarske skute: a) Zagrijavanje sirutke u sirnom kotlu (u domaćinstvu); b) Zagrijavanje sirutke u sirnoj kadi (u industriji); c) Stavljanje skute u perforirane plastične kalupe; d) Konačni izgled Istarske skute

(Izvor: Antunac i sur., 2011)

2.5.2. Senzorska svojstva albuminskih sireva

Albuminski sirevi su proizvodi koji se većinom konzumiraju u svježem stanju, međutim, Kirin (2006) navodi kako s obzirom na različite varijacije ovih sireva ovisno o konzistenciji, razlikujemo sirutkine sireve u tipu svježeg sira pa sve do tvrdih sireva za ribanje.

Ovčja skuta, naš najpoznatiji albuminski sir u priobalnim i otočnim područjima, vrlo je mekane i kremaste konzistencije, čak utoliko da se može i mazati na kruh. Skuta nema nekog osobitog mirisa, već je on tipičan po ovčjem mlijeku. Boja skute je izrazito bijela sa blagim prijelazom do sivkasto-žute boje izvana i iznutra. Što se tiče okusa, Baković (1959) navodi da se skuta u ustima lako raspada i topi, te je slatkastog i blagog okusa specifičnog za ovčje mlijeko što joj daje tipičan odnosno lokalni značaj. Najčešće je okruglog oblika budući da je to proizvod koji se tradicionalno proizvodi u domaćinstvima gdje se njihovo cijedenje odvija u sirnoj krpi. Kao sir slatkastog i blagog okusa, skuta se često koristi i za pravljenje slastica.

Senzorska svojstva skute posljedica su njenog kemijskog sastava što su u svom istraživanju, provedenom na bračkoj skuti, dokazali Rako i sur. (2016). Naime, utvrdili su značajnu pozitivnu korelaciju ($P > 0,05$) između udjela mliječne masti i konzistencije, ali i udjela ukupne suhe tvari (budući da je mliječna mast najzastupljeniji sastojak suhe tvari) i konzistencije bračke skute.

2.5.3. Randman albuminskih sireva

Poznato je da na randman (količinu) proizvedenog sira utječe više faktora (varijabilnih), a najčešći su udio suhe tvari odnosno proteina i masti, kiselost, tehnološki proces proizvodnje i drugi (Slanovec, 1973). Razlikujemo stvarni i teoretski ili očekivani randman. Stvarni randman primjenjuje se u planiranju potrebne količine mlijeka za proizvodnju određene uvedene vrste sira čiji je randman poznat iz prakse, dok se teoretski odnosno očekivani randman izračunava radi kontrole u proizvodnji sira.

Općenito, randman sira se definira kao broj utrošenih kg mlijeka za proizvodnju jednog kg sira odnosno broj kg sira proizvedenog od 100 kg mlijeka. Kalit (2000) navodi kako je randman sira od presudne važnosti za proizvođače kao i njihovu dohodovnost. Osnovni čimbenici koji utječu na randman nekog sira su udio mliječne masti i proteina u mlijeku za sirenje. Mliječna mast i proteini najvažniji su sastojci mlijeka odnosno sirutke u proizvodnji skute jer utječu na okus, aromu, teksturu i randman sira. Proteini su, dakako, sastojak bez kojeg nije moguća proizvodnja sira, a kao što je poznato, mliječna mast je najvarijabilniji sastojak i njen prijelaz iz sirutke u skutu ovisi o broju i veličini masnih globula. Što je sadržaj masti viši, gruš će biti mekši. Na učinkovitost prijelaza mliječne masti i proteina iz sirutke u skutu utječe i vremensko trajanje zagrijavanja sirutke. Stoga je važno prilagoditi i optimizirati tehnološki proces proizvodnje kako bi se u konačnici dobio željeni proizvoda.

Osim o sadržaju masti i proteina, randman albuminskih sireva ovisi i o dodacima koji se dodaju u sirutku poput mlijeka, octa, soli ili vrhnja. Prema Baković (1959) vrijednost randmana skute proizvedene na otoku Olibu u razdoblju od 1933. do 1953. godine varirale su od 2,11 – 5,32%, što i ne čudi previše budući da su se sirevi proizvodili u domaćinstvima bez standardiziranog proizvodnog procesa. Kao rješenje smanjenja tako velike varijabilnosti navodi potrebu korištenja sirovine odnosno ovčjeg mlijeka dobre i standardne kvalitete.

Sabadoš (1958) ističe utjecaj sezone na randman skute koji je u pravilu niži u proljeće što se podudara s početkom laktacije i hranidbom u staji ili na dolinskim pašnjacima, a viši ljeti i u jesen. Također, varijacije su jednim dijelom i posljedica proizvoljnog dodavanja mlijeka u sirutku tijekom proizvodnje skute.

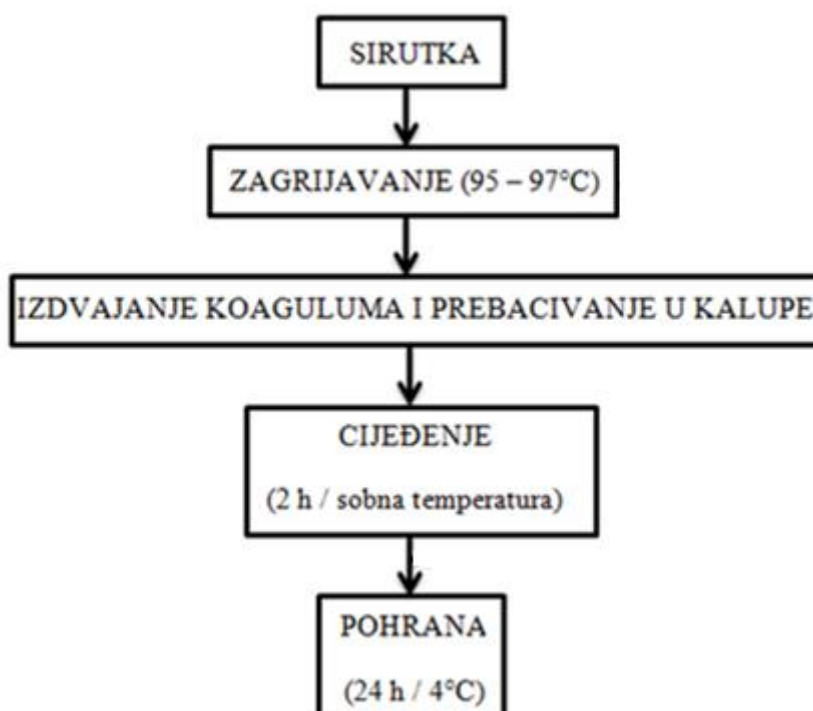
Randman je u proizvodnji albuminskih sireva važan za ocjenu rentabilnosti i ekonomičnosti proizvodnje, budući da nam daje sliku o potrošnji količine sirutke potrebne za izradu jednog kilograma sira.

3. Materijali i metode istraživanja

Za potrebe istraživanja, na dva obiteljska poljoprivredna gospodarstva na području Supetra i Pražnica na otoku Braču, proizvelo se 16 šarži bračke skute s različitim trajanjem zagrijavanja sirutke. Vrijeme zagrijavanja sirutke bilo je podijeljeno u tri intervala: 28,01 – 41,00; 41,01 – 54,00 te 54,01 – 67,00 minute. Tijekom proizvodnje vagala se masa sirutke kao polazne sirovine i masa proizvedene skute. Kemijske i fizikalne analize sirutke i skute određivale su se standardnim metodama u Referentnom laboratoriju za mlijeko i mliječne proizvode Zavoda za mljekarstvo Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, dok se tekstura sira određivala u Institutu za jadranske kulture i melioraciju krša u Splitu.

3.1. Tehnologija proizvodnje bračke skute

Bračka skuta proizvodi se iz sirutke koja zaostaje nakon proizvodnje bračkog sira, tradicijskog tvrdog ovčjeg sira otoka Brača. Tehnološki proces proizvodnje bračke skute temelji se na istom principu kao i proizvodnja ostalih albuminskih sireva.



Slika 3.1.1 Shema tehnološkog procesa proizvodnje bračke skute

Na Slici 3.1.1. prikazana je shema tehnološkog procesa proizvodnje bračke skute, a sama proizvodnja započinje sakupljanjem sirutke koja zaostaje nakon cijedenja bračkog sira (Slika 3.1.2.).



Slika 3.1.2. Prikupljanje sirutke nakon odvajanja sirnog gruša u kalupe

(Izvor: Rako, A.)

Dobivena sirutka postupno se, uz povremeno miješanje, zagrijava u sirnom kotlu. Koagulacija proteina (stvaranje bijelih pahuljica albumina i globulina na površini sirutke) započinje već na 75°C. Porastom temperature dolazi do sve većeg izdvajanja denaturiranih proteina sirutke na površinu (Rako i sur., 2016). Kada se sirutka zagrije do 95 – 97°C, formira se pjena kao posljedica izdizanja denaturiranih proteina sirutke i gruša se počinje „lomiti“ (Slika 3.1.3.).



Slika 3.1.3. Puknuće izdvojenog sloja denaturiranih proteina sirutke

(Izvor: Rako, A.)

Dobiveni koagulum poškropi se hladnom vodom te se perforiranim posudicama prebacuje u cilindrične kalupe i ostavlja da se ocijedi slijedećih 2 sata na sobnoj temperaturi (Slika 3.1.4.), a potom se premješta u kuhinjsko cjedilo (Slika 3.1.5.). Formirana bračka skuta (Slika 3.1.6.) idućih 24 sata pohranjuje se u hladnjaku na 4°C.



Slika 3.1.4. Izdvajanje sirutke bez prešanja

(Izvor: Rako, A.)



Slika 3.1.5. Premještanje skute u kuhinjsko cjedilo

(Izvor: Rako, A.)



Slika 3.1.6. Izgled bračke skute

(Izvor: Rako, A.)

3.2. Fizikalno-kemijske analize sirutke i bračke skute

U cilju utvrđivanja kemijskog sastava i fizikalnih svojstava sirutke kao osnovne sirovine za proizvodnju bračke skute, provedene su sljedeće analize:

- Određivanje kemijskog sastava sirutke (udio proteina, laktoze, mliječne masti, suhe tvari i suhe tvari bez mliječne masti) metodom infracrvene spektrometrije (HRN ISO 9622:2013),
- Određivanje udjela α -laktalbumina i β -laktoglobulina metodom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti (HPLC) (Maurmayr i sur., 2013),
- Određivanje pH-vrijednosti potenciometrijskom metodom pomoću Mettler Toledo SG78-B SevenGo Duo Pro i elektrode InLab Solids Pro ISM.

Za utvrđivanje kemijskog sastava i fizikalnih svojstava bračke skute, provedene su sljedeće analize:

- Određivanje ukupnog udjela suhe tvari (HRN ISO 2920:2017),
- Određivanje udjela mliječne masti rutinskom, butirometrijskom metodom po Van Guliku (HRN ISO 3433:2009),
- Određivanje udjela proteina metodom po Kjeldahlu (HRN EN ISO 8968-2:2003),
- Određivanje udjela laktoze enzimatskom metodom modificirano prema HRN ISO 5765-1:2003,
- Određivanje udjela suhe tvari bez mliječne masti računskim putem,
- Određivanje pH-vrijednosti pomoću pH-metra 340 (Mettler Toledo, Švicarska).

3.3. Iskoristivost masti i proteina u proizvodnji bračke skute

Iskoristivost masti i proteina izračunavaju se prema sljedećim formulama:

$$\text{Iskoristivost masti} = \frac{\text{količina masti u skutu} \left(\frac{g}{100g} \right) \times \text{količina skute (kg)}}{\text{količina masti u sirutci} \left(\frac{g}{100g} \right) \times \text{količina sirutke (kg)}} \times 100$$

$$\text{Iskoristivost proteina} = \frac{\text{količina proteina u skutu} \left(\frac{g}{100g} \right) \times \text{količina skute (kg)}}{\text{količina proteina u sirutci} \left(\frac{g}{100g} \right) \times \text{količina sirutke (kg)}} \times 100$$

3.4. Randman u proizvodnji bračke skute

Za izračunavanje randmana u proizvodnji bračke skute korištena je sljedeća formula:

$$R_s = \frac{\text{količina skute (kg)}}{\text{količina sirutke (kg)}} \times 100$$

3.5. Mjerenje teksture bračke skute

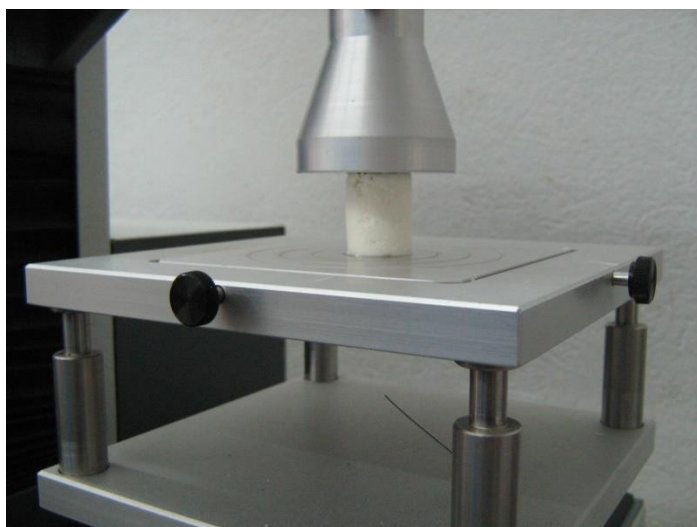
Mjerenje teksture bračke skute provedeno je testom kompresije pomoću teksturnog analizatora (TA Plus Lloyd Instruments) opremljenog mjernom stanicom od 500 N, a kao alat korištena je okrugla ploča Ø 50 mm. Prije provođenja testova, uzimani su cilindrični uzorci sira cijelom dubinom (Slika 3.5.1.).

Uzorak sira postavljen je na radnu površinu, a do površine samog uzorka spuštена je gornja pomična plača (Slika 3.5.2.). Kako bi se spriječila pojava trenja i nehomogene deformacije uzorka, obje površine su prethodno premazane uljem niskog viskoziteta. Nakon pokretanja samog analizatora i postizanja vrijednosti predtestne sile okidača, započelo je mjerenje, a uzorak je bio podvrgnut dvostrukom ciklusu kompresije i dekompresije prema sljedećim softverskim postavkama: vrijednost predtestne sile okidača – 0,05 N, kompresija uzorka – 70 % od njegove početne visine, promjer i visina uzorka – 17/25 mm, brzina kretanja ploče tijekom prvog i drugog ciklusa kompresije - 50 mm/min, brzina povratka ploče u početno stanje nakon obavljenog prvog i drugog ciklusa kompresije – 50 mm/min, vrijeme zadržavanja ploče između prvog i drugog ciklusa kompresije – 5 s.



Slika 3.5.1. Uzimanje uzorka za test kompresije

(Izvor: Rako, A.)



Slika 3.5.2. Uzorak postavljen na radnu površinu

(Izvor: Rako, A.)

Spomenuti postupak kompresije i dekompresije vidljiv je u obliku krivulje na grafikonu (Slika 3.5.3.), a pomoću softvera Nexygen izračunata je čvrstoća kao najveća vrijednost sile u ciklusu kompresije te je izražena u njutnima (N).



Slika 3.5.3. Test kompresije i grafički prikaz rezultata

(Izvor: Rako, A.)

3.6. Statistička obrada podataka

Statistička obrada podataka izvršena je korištenjem statističkog programa SPSS (v.21).

4. Rezultati i rasprava

4.1. Fizikalno-kemijska svojstva sirutke

Tablica 4.1.1. Fizikalno-kemijska svojstva sirutke

Parametar	\bar{x}	Min.	Max.	SD
α -LA (g / 100g)	0,22	0,13	0,30	$\pm 0,06$
β -LG (g / 100g)	1,00	0,87	1,17	$\pm 0,07$
Ukupno (LA + LG) (g / 100g)	1,25	1,03	2,25	$\pm 0,20$
Proteini (g / 100g)	1,36	1,24	1,59	$\pm 0,11$
Mliječna mast (g / 100g)	2,31	1,64	2,98	$\pm 0,38$
Mliječna mast u suhoj tvari (g / 100g)	23,74	18,08	29,60	$\pm 3,76$
Laktoza (g / 100g)	4,90	4,60	5,20	$\pm 0,17$
Suha tvar (g / 100g)	9,74	9,04	10,58	$\pm 0,42$
Suha tvar bez mliječne masti (g / 100g)	7,25	6,81	7,56	$\pm 0,19$
pH	6,38	6,30	6,47	$\pm 0,04$

\bar{x} – srednja vrijednost; SD – standardna devijacija

Sirutka se općenito smatra nusproizvodom mljekarske industrije sa vrlo vrijednim fizikalno-kemijskim sastavom koji ponajviše ovisi o kvaliteti upotrijebljenog mlijeka te tehnološkom procesu proizvodnje sira odnosno vrsti proizvedenog sira. Ovčje mlijeko, u usporedbi sa kravljim i kozjim, ima veći udio suhe tvari (14-18 %), time i veći udio proteina i mliječne masti, stoga i sirutka dobivena od ovčjeg mlijeka ima veći sadržaj navedenih sastojaka. Međutim, sastav sirutke vrlo je varijabilan te u velikoj mjeri ovisi o načinu njezinog dobivanja, ističu Jeličić i sur. (2008). Sirutka koja zaostaje kao nusproizvod u proizvodnji sireva čija se koagulacija odvija djelovanjem enzima (sirila), poput tvrdih ili polutvrdih sireva, poznata je kao slatka sirutka i ima pH vrijednost od 5,8 do 6,6. Suprotno tome, kod sireva koji se proizvode djelovanjem mineralnih kiselina, kao nusproizvod izdvaja se srednje kisela sirutka s pH vrijednošću od 5,0 – 5,8, odnosno kisela sirutka čija je pH vrijednost manja od 5,0 (Zadow, 1986; Režek Jambrak, 2008).

U proizvodnji bračke skute koristi se slatka sirutka koja zaostaje nakon proizvodnje bračkog sira (punomasni tvrdi ovčji sir), s prosječnom pH-vrijednošću 6,38, što je vidljivo u Tablici 4.1.1. Poznato je da iz mlijeka u sirutku prelazi oko polovica suhe tvari od čega najveći udio pripada laktozi. Prosječni udio laktoze u sirutci iznosio je 4,90% što je poprilično viša vrijednost u odnosu na udio od 4,50% (Hramcov, 1979; Režek Jambrak, 2008), dok Lieske i Konrad (1994) navode još niži udio laktoze od 4,30%.

Ukupni udio suhe tvari vrlo je varijabilan te je u prosjeku iznosio 9,74%. Do sličnih rezultata došli su i Prpić i sur. (2003) koji su u sirutci zaostaloj nakon proizvodnje krčkog sira utvrdili 9,82% suhe tvari. Marošević i Peraković (1981) navode kako sirutka koja zaostaje nakon proizvodnje tvrdih, polutvrdih i mekih sireva sadrži u prosjeku oko 6% suhe tvari. Slično tome, Pintado i sur. (2001) definiraju sirutku kao neprozirnu tekućinu sa sadržajem suhe tvari od 6 – 6,5%. Što se tiče udjela suhe tvari bez mliječne masti, on je u prosjeku iznosio 7,25% što je prilično niže u odnosu na vrijednosti od 7,64% koje su iznijeli Prpić i sur. (2003).

Iz mlijeka u sirutku prelaze manje količine mliječne masti, a prosječni je udio iznosio 2,31%. Prpić i sur. (2003) u svom su istraživanju utvrdili neznatno niže vrijednosti mliječne masti od 2,21%.

Najvažniji su sastojak sirutke proteini koji su, osim što imaju brojne povoljne funkcionalne i terapijske osobine, komponenta koja omogućuje proizvodnju sirutkinih sireva. Prosječni udio proteina u sirutki iznosio je 1,36%, od čega 1% čini β -laktoglobulin, a 0,22% α -laktalbumin. U svom su istraživanju Prpić i sur. (2003) utvrdili viši udio proteina sirutke od 1,79%, dok Hramcov (1979) navodi udio proteina od 0,7% proteina, ali u kravljjoj sirutci. Kako navode Hernández-Ledesma i sur. (2011), općenito je sadržaj proteina u ovčjem mlijeku (5,8%) veći nego u kozjem (4,6%) ili kravljem mlijeku (3,3%), pa sukladno tome i ovčja sirutka ima značajno viši sadržaj proteina.

4.2. Fizikalno-kemijska svojstva bračke skute

Tablica 4.2.1. Fizikalno-kemijska svojstva bračke skute

Parametar	\bar{x}	Min.	Max.	SD
Mliječna mast (g / 100g)	27,87	21,50	32,00	±3,01
Mliječna mast u suhoj tvari (g / 100g)	67,25	56,68	73,44	±4,37
Proteini (g / 100g)	10,94	9,74	12,25	±0,77
Proteini u suhoj tvari (g / 100g)	26,61	22,40	32,72	±3,04
Suha tvar (g / 100g)	41,34	36,60	46,10	±2,29
Suha tvar bez mliječne masti (g / 100g)	13,47	10,58	16,43	±1,37
Laktoza (g / 100g)	3,63	3,36	4,11	±0,21
pH	6,51	6,29	6,67	±0,12

\bar{x} – srednja vrijednost; SD – standardna devijacija

S obzirom na udio vode u bezmasnoj tvari, bračka skuta se prema Pravilniku o sirevima i proizvodima od sireva (NN 20/2009; 141/2013) svrstava u skupinu mekih sireva, dok prema udjelu masti u suhoj tvari pripada skupini ekstramasnih sireva, budući da u prosjeku sadrži 67,25% masti u suhoj tvari, što je vidljivo u Tablici 4.2.1.

U pogledu kemijskog sastava, bračka skuta predstavlja vrlo vrijedan mliječni proizvod, osobito u pogledu sadržaja udjela mliječne masti. Mliječna mast općenito se smatra najvarijabilnijim sastojkom mlijeka, a iz priloženog je vidljivo kako predstavlja i najvarijabilniji sastojak bračke skute. U istraživanju koje su proveli Rako i sur. (2016), u sastavu bračke skute utvrđene su nešto niže vrijednosti mliječne masti (24,93%) kao i mliječne masti u suhoj tvari (65,66%). Antunac i sur. (2011) utvrdili su da istarska skuta sadrži nešto viši udio mliječne masti (28,9%), ali niži udio masti u suhoj tvari (64,74%), dok su kod paške skute obje vrijednosti bile znatno niže nego kod bračke skute. Baković (1959) kao gornju granicu masti u suhoj tvari za pašku skutu navodi 77,6%, a za bračku 76,2%. Velika varijabilnost udjela mliječne masti i masti u suhoj tvari pripisuje se različitom sadržaju mliječne masti u sirutki, udjelu mliječne masti u mlijeku koje se dodaje u proizvodnji kao i zaostajanju određenog udjela mliječne masti u sekundarnoj sirutki.

Bračka skuta analizirana u ovom istraživanju sadržavala je u prosjeku 41,34% suhe tvari, dok su Rako i sur. (2016) utvrdili da bračka skuta sadrži 38,03% suhe tvari. Višu vrijednost suhe tvari utvrdili su Antunac i sur. (2011) u uzrocima istarske skute (43,80%). Iz navedenog se može zaključiti kako skute koje se proizvode u našim krajevima sadrže

poprilično visok udio vode, a zbog toga imaju kratak rok trajanja, no Baković (1959) smatra kako upravo ta činjenica povećava kvalitetu skute kad se direktno konzumira. Suprotno tome, u istraživanju koje su na uzorcima ricotte proveli Pizzillo i sur. (2005), utvrđen je udio suhe tvari u rasponu od 28,62 – 32,13% što je značajno niže nego u uzorcima skute. Stoga se ricotta, za razliku od bračke skute, svrstava u skupinu svježih sireva.

Skuta je vrlo važan izvor esencijalnih aminokiselina zbog visokog sadržaja sirutkinih proteina odnosno njihove biološke vrijednosti. Rako i sur. (2016) navode kako količina od 100 g bračke skute zadovoljava 17% dnevnih potreba za proteinima kod muškaraca i 21% kod žena odnosno 69% dnevnih potreba odraslog čovjeka za esencijalnim aminokiselinama. U ovom je istraživanju utvrđen prosječni udio proteina od 10,94%, a gotovo jednake vrijednosti (10,84%) utvrdili su Antunac i sur. (2011) za istarsku skutu.

Prosječna pH vrijednost bračke skute bila je 6,51, što se podudara s istraživanjima Rako i sur. (2016) koji su utvrdili pH vrijednost 6,55. Antunac i sur. (2011) utvrdili su gotovo jednaku pH-vrijednost istarske skute (6,54), dok je paška skuta imala nešto nižu pH vrijednost (6,13).

4.3. Iskoristivost masti i proteina u proizvodnji bračke skute

Tablica 4.3.1. Učinkovitost prijelaza mliječne masti i proteina iz sirutke u skutu

SIRUTKA		SKUTA	Značajnost
Parametar	Vrijeme zagrijavanja (min)	Učinkovitost prijelaza (%) $\bar{x} \pm SE$	
Mliječna mast	28,01 – 41,00	85,29 ^a \pm 1,42	
	41,01 – 54,00	85,12 ^a \pm 1,29	
	54,01 – 67,00	80,57 ^b \pm 1,42	*
Proteini	28,01 – 41,00	64,94 ^a \pm 2,10	
	41,01 – 54,00	58,28 ^b \pm 1,92	
	54,01 – 67,00	52,52 ^b \pm 2,10	**

Rezultati su izraženi kao srednja vrijednost \pm standardna greška; ^{a, b} vrijednosti u istom stupcu označene različitim slovima značajno se razlikuju (^{a, b} $< 0,05$), * ($P < 0,05$), ** ($P < 0,01$)

Mliječna mast i proteini najvažniji su sastojci suhe tvari mlijeka, odnosno sirutke, jer direktno određuju fizikalna i senzorna svojstva albuminskih sireva. Učinkovitost prijelaza mliječne masti i proteina iz sirutke u skutu ovisi o temperaturi, a ponajviše o vremenu zagrijavanja sirutke. Stoga je u ovom istraživanju ispitan utjecaj vremenskog trajanja zagrijavanja sirutke na učinkovitost prijelaza mliječne masti i proteina u skutu, a rezultati su prikazani u Tablici 4.3.1.

Najučinkovitiji prijelaz mliječne masti iz sirutke u skutu uočen je pri zagrijavanju od 28,01 – 42,00 minute, dok je s povećanjem vremenskog trajanja zagrijavanja sirutke, smanjena učinkovitost prijelaza. Osobito je značajna razlika utvrđena pri zagrijavanju dužem od 54,00 minute čime je učinkovitost značajno smanjena.

Identični rezultati utvrđeni su i za učinkovitost prijelaza sirutkinih proteina. Naime, što je sirutka duže zagrijavana, učinkovitost prijelaza proteina bila je manja.

4.4. Utjecaj trajanja zagrijavanja sirutke na randman i teksturu bračke skute

Tablica 4.4.1. Utjecaj trajanja zagrijavanja sirutke na randman i teksturu bračke skute

Vrijeme zagrijavanja sirutke (min)	Skuta		Značajnost	
	Randman (kg)	Čvrstoća (N)	Randman (kg)	Čvrstoća (N)
	$\bar{x} \pm SE$	$\bar{x} \pm SE$		
28,01 – 41,00	7,51 ^a ± 0,20	2,17 ^a ± 0,24		
41,01 – 54,00	7,89 ^a ± 0,19	3,13 ^b ± 0,21		
54,01 – 67,00	6,67 ^b ± 0,20	3,05 ^b ± 0,24	*	**

Rezultati su izraženi kao srednja vrijednost ± standardna greška; ^{a, b} vrijednosti u istom stupcu označene različitim slovima značajno se razlikuju (^{a, b} < 0,05), * (P<0,05), ** (P<0,01), N = Newton

Randman sira predstavlja važan element ekonomičnosti proizvodnje sira i upotrebljivosti mlijeka (Kirin i sur., 1986), odnosno sirutke u slučaju proizvodnje skute. Na randman utječu brojni čimbenici poput ukupnog sadržaja suhe tvari, sadržaja mliječne masti i proteina te učinkovitosti prijelaza masti i proteina u sir odnosno gubitaka mliječne masti i proteina u obliku sekundarne sirutke, temperature i vremena zagrijavanja sirutke. Za proizvodnju skute prvenstveno se koristi ovčja sirutka i to upravo zbog visokog sadržaja proteina u ovčjem mlijeku što u konačnici rezultira i višim randmanom skute.

Antunac i sur. (2011) navode kako je od 100 L sirutke moguće proizvesti 4,5 – 5,5, kg istarske i paške skute. Kao prosječni randman bračke skute, Baković (1959) navodi da se od 100 L mlijeka dobije 5,27 kg skute, a razlog tako niskog randmana je nedovoljno zagrijavanje sirutke. Upravo je utjecaj trajanja zagrijavanja sirutke na randman bračke skute ispitan u ovom istraživanju, a rezultati su prikazani u Tablici 4.4.1. Vidljivo je kako je najveći randman bračke skute (7,89 kg / 100 L sirutke) postignut zagrijavanjem u trajanju od 41,01 – 54,00 minuta ($P < 0,05$), dok je randman naglo smanjen zagrijavanjem iznad 54,00 minute (6,67 kg / 100 L sirutke).

Osim optimalizacijom vremena i temperature zagrijavanja sirutke, randman albuminskih sireva može se povećati i drugim postupcima. Naime, Salvatore i sur. (2014) naglašavaju nisku učinkovitost proizvodnog procesa ricotte čiji randman u prosjeku iznosi 5 – 6%, dok u sekundarnoj sirutci zaostaje još oko 1% proteina i, u tom smislu, postoje značajni gubici proteina s visokom prehrambenom i biološkom vrijednošću. Međutim, dodatkom određene količine mlijeka i kalcijevih soli u sirutku te povećanjem koncentracije proteina (koncentriranjem ili primjenom membranskih tehnika) može se značajno povećati randman (Pintado i sur., 2001). Kako bi se postigla ekonomičnija proizvodnja albuminskih sireva od slatke sirutke, predlaže se primjena ultrafiltracije za njeno ugušćivanje. Baković i Tratnik (1979) navode kako je dodatkom octene kiseline prinos sira povećan od oko 2,5 do 3 kg od 100 L ugušćene sirutke, preračunato na volumen native sirutke, a uz to ističu kako su postignuta i najbolja senzorska svojstva.

Bez obzira radi li se o polutvrdom, tvrdom, mekom ili svježem siru, uz okus i miris, tekstura predstavlja najvažniji parametar kakvoće sira. U Tablici 4.4.1. vidljiv je značajan utjecaj ($P < 0,01$) vremenskog trajanja zagrijavanja sirutke na čvrstoću bračke skute. S porastom vremenskog trajanja zagrijavanja sirutke, vrijednost čvrstoće rasla je od 2,17 N (28,01 – 41,00 min), a poput randmana, i čvrstoća bračke skute bila je najveća (3,13 N) zagrijavanjem u trajanju od 41,01 – 54,00 minuta. Naravno, dužim zagrijavanjem sirutke, ali do određene granice, isparava veća količina vode odnosno veća je koncentracija suhe tvari čime je i čvrstoća veća.

5. Zaključak

Na temelju rezultata ovog istraživanja mogu se donijeti sljedeći zaključci:

1. S obzirom na udio vode u bezmasnoj tvari, bračka skuta pripada skupini mekih sireva, dok prema udjelu mliječne masti u suhoj tvari (67,25%) pripada skupini ekstramasnih sireva.
2. Najučinkovitiji prijelaz mliječne masti i proteina iz sirutke u skutu uočen je pri najkraćem vremenu zagrijavanja od 28,01 – 42,00 minute, dok je s povećanjem vremenskog trajanja zagrijavanja sirutke, smanjena iskoristivost masti i proteina.
3. Bračka skuta imala je najveći randman (7,89 kg / 100 L sirutke) kada se sirutka zagrijavala najkraće (41,01 – 54,00 minuta), dok je zagrijavanje duže od 54,00 minute utjecalo na naglo smanjenje randmana (6,67 kg / 100 L sirutke).
4. Čvrstoća bračke skute povećavala se s povećanjem vremenskog trajanja zagrijavanja sirutke.
5. Standardizacija tehnološkog procesa proizvodnje skute nužna je u cilju povećanja prinosa sira, a time i financijske dobiti gospodarstva.

6. Popis literature

1. Adebawale K. O., Lawal O. S. (2003). Foaming, gelation and electrophoretic characteristics of mucuna bean protein concentrates. *Food Chemistry*. 83: 237-246.
2. Anifantakis E. (1991). *Greek Cheese. A Tradition of Centuries*. National Dairy Committee of Greece. Athens.
3. Antunac N., Hudik S., Mikulec N., Maletić M., Horvat I., Radeljević B., Havranek J. (2011). Proizvodnja i kemijski sastav Istarske i Paške skute. *Mljekarstvo*. 61(4): 326-335.
4. Baković D. (1959). Skuta. *Mljekarstvo*. 9(8): 172-176.
5. Baković D., Tratnik Lj. (1979). Mogućnosti korištenja sirutke u prehrani. *Mljekarstvo*. 29(2): 36-40.
6. Camerini S., Montepeloso E., Casella M., Crescenzi M., Marianella R. M., Fuselli F. (2016). Mass spectrometry detection of fraudulent use of cow whey in water buffalo, sheep, or goat Italian ricotta cheese. *Food Chemistry*. 197: 1240–1248.
7. Corradini C. (1998). Functional properties of whey proteins in foods. *Scienza e Technica Lattiero Casearia*. 49: 204-213.
8. Foegeding E. A., Davis J. P., Doucet D., McGuffey M. K. (2002). Advances in modifying and understanding whey protein functionality. *Trends in Food Science Technology*. 13: 151-159.
9. Fox P. F., Guinee T. P., Cogan T. M., McSweeney P. L. H. (2000). *Chemistry of milk constituents*. U: *Fundamentals of Cheese Science*. Aspen Publishers, Gaithersburg, Maryland. 19–44.
10. Ha E., Zemel M. B. (2003). Functional properties of whey, whey components, and essential amino acids: mechanisms underlying health benefits for active people. *Journal of Nutritional Biochemistry*. 14: 251–258.

11. Hahn R., Schulz P. M., Schaupp C., Jungbauer A. (1998). Bovine whey fractionation based on cation-exchange chromatography. *Journal of Chromatography A*. 795: 277–287.
12. Herceg Z., Lelas V., Režek A. (2004). Funkcionalna svojstva α -laktalbumina i β -laktoglobulina. *Mljekarstvo*. 54(3): 195-208.
13. Herceg Z., Režek A. (2006). Prehrambena i funkcionalna svojstva koncentrata i izolata proteina sirutke. *Mljekarstvo*. 56(4): 379-396.
14. Herceg Z., Režek A., Rimac Brnčić S. (2008). Molekularna osnova funkcionalnosti proteina sirutke. *Mljekarstvo*. 58(2): 181-193.
15. Hernández-Ledesma B., Ramos M., Gómez-Ruiz J. A. (2011). Bioactive components of ovine and caprine cheese whey. *Small Ruminant Research*. 101: 196-204.
16. Hramcov A. G. (1979). *Moločnaja Sivorotka, Piščevaja promišlenost*, Moskva.
17. HRN ISO 5765-1 (2003). Mlijeko u prahu, mješavina sladoleda u prahu i prerađeni sira – Određivanje sadržaja laktoze – 1. dio: Enzimatska metoda uporabom glukoze preko laktoze. Hrvatski zavod za norme, Zagreb.
18. HRN EN ISO 8968-2 (2003). Mlijeko – Određivanje udjela dušika (bjelančevina) – makrometoda, referentna metoda. Hrvatski zavod za norme, Zagreb.
19. HRN ISO 3433 (2009). Sir – Određivanje udjela masti – Van Gulikova metoda. Hrvatski zavod za norme, Zagreb.
20. HRN ISO 9622 (2013). Mlijeko i tekući mliječni proizvodi – Smjernice za primjenu infracrvene spektrometrije u srednjem infracrvenom području. Hrvatski zavod za norme, Zagreb.

21. HRN ISO 2920 (2017). Sirutkin sir – Određivanje ukupne količine suhe tvari (Referentna metoda). Hrvatski zavod za norme, Zagreb.
22. Hublin A. (2012a). Razvoj procesa i modeliranje anaerobne razgradnje sirutke. Doktorska disertacija. Sveučilište u Zagrebu. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije.
23. Hublin A. , Ignjatić Zokić T., Zelić B. (2012b). Optimization of Biogas Production from Co-digestion of Whey and Cow Manure. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*. 17: 1284-1293.
24. Jelen P. (2003). Whey Processing. U: *Encyclopedia of Dairy Sciences* (Roginski H., Fuquay J. F., Fox P. F., Ur.). Academic Press - An Imprint of Elsevier, New York. 2739-2745.
25. Jeličić I., Božanić R., Tratnik Lj. (2008). Napitci na bazi sirutke – nova generacija mliječnih proizvoda. *Mljekarstvo*. 58(3): 257-274.
26. Jovanović S., Barać M., Maćej O. (2005). Whey-proteins-Properties and Possibility of Application. *Mljekarstvo*. 55(3): 215-233.
27. Kalit, S. (2000). Praktični vodič za kontrolu randmana u sirarstvu: 1. Opći principi. Prikazi iz stručne literature. *Mljekarstvo*. 50(4): 333-340.
28. Kaminarides S., Nestoratos K., Massouras T. (2013). Effect of added milk and cream on the physicochemical, rheological and volatile compounds of Greek whey cheeses. *Small Ruminant Research*. 113: 446–453.
29. Kandarakis J. G. (1986). Traditional whey cheeses. *Bulletin of the International Dairy Federation*. 202: 118-123.
30. Kirin S., Škorput D., Kitonić A. (1986). Bjelovarski kozji sir »Kozjak«. *Mljekarstvo*. 36(10): 307-311.
31. Kirin S. (2006). Domaći kuhani sir. *Mljekarstvo*. 56(1): 45-58.

32. Kosikowski F. V. (1982a). Soft italian cheese-mozzarella and ricotta. U: Cheese and Fermented Milk Foods (Kosikowski F. V., Ur.). Edward brothers, New York. 179-212.
33. Kosikowski, F.V. (1982b). Whey cheese. U: Cheese and Fermented Milk Foods (Kosikowski F. V., Ur.). Edward brothers, New York. 367-373.
34. Krička T., Voća N., Jurišić V., Matin A., Brlek Savić T., Bilandžija N. (2009). Proizvodnja bioplina iz fermentiranog ostatka iz svinjske gnojovke. Krmiva. 51(1): 19-24.
35. Lazidis A., Hancocks R. D., Spyropoulos F., Kreuß M., Berrocal R., Norton I. T. (2016): Whey protein fluid gels for the stabilisation of foams. Food Hydrocolloids. 53: 209-217.
36. Lieske B., Konrad G. (1994). Physico-chemical and Functional Properties of Whey Protein as affected by Limited Papain Proteolysis and Selective Ultrafiltration. Dairy Journal. 6: 13-31.
37. Lukač-Havranek J., Čurik I., Samaržija D., Antunac N., Posavi M. (1992). Polimorfizam proteina mlijeka u goveda. Stočarstvo. 46(9-10): 277-306.
38. Luo G., Angelidaki I. (2012). Co-digestion of manure and whey for in situ biogas upgrading by the addition of H₂: process performanse and microbial insights. Applied Microbiology and Biotechnology. 97:1373–1381.
39. Marenjak T. S., Poljičak-Milas N., Delaš I. (2006). Biološki aktivne tvari u kravljem mlijeku i njihov učinak na zdravlje. Mljekarstvo. 56(2): 119-137.
40. Marošević S., Peraković K. (1981). Potrebe i mogućnosti iskorištavanja sirutke kod nas. Mljekarstvo. 31(1): 10-22.
41. Matijević B., Božanić R., Tratnik Lj., Jeličić I. (2008). Utjecaj koncentrata proteina sirutke na rast i preživljavanje probiotičkih bakterija u sirutki. Mljekarstvo. 58(3): 243-255.

42. Matutinović S., Rako A., Kalit S., Havranek J. (2007). Značaj tradicijskih sireva s posebnim osvrtom na Lećevački sir. *Mljekarstvo*. 57(1): 49-65.
43. Maurmayr A., Cecchinato A., Grigoletto L., Bittante G. (2013). Detection and Quantification of α_{S1} -, α_{S2} -, β -, κ -casein, α -lactalbumin, β -lactoglobulin and Lactoferrin in Bovine Milk by Reverse-Phase High-Performance Liquid Chromatography. *Agriculturae Conspectus Scientificus*. 78(3): 201-205.
44. Mijačević Z., Otenhaj-Mer I., Ivanović D. (1989). Antibakterijska aktivnost laktoperoksidaza-tiocijanata vodonikperoksid sistema u mleku. *Mljekarstvo*. 39: 199-204.
45. Morr C. V., Foegeding E. A. (1990). Composition and Functionality of Commercial Whey and Milk Protein Concentrates and Isolates: A status report. *Food Technology*. 44: 100 – 112.
46. Pintado M. E., Macedo A. C., Malcata F. X. (2001). A review: Technology, Chemistry and Microbiology of Whey Cheeses. *Food Science and Technology International*. 7(2): 105-116.
47. Pizzillo M., Claps S., Cifuni G. F., Fedele V., Rubino R. (2005). Effect of goat breed on the sensory, chemical and nutritional characteristics of ricotta cheese. *Livestock Production Science*. 94: 33-40.
48. Popović-Vranješ A., Vujičić I. F. (1997). Tehnologija sirutke, monografija. Poljoprivredni fakultet, Novi Sad.
49. Pravilnik o sirevima i proizvodima od sireva (2009). Narodne novine, broj 20.
50. Pravilnik o izmjeni pravilnika o sirevima i proizvodima od sireva (2013). Narodne novine, broj 141.
51. Prpić Z., Kalit S., Lukač Havranek J., Štimac M., Jerković S. (2003). Krčki sir. *Mljekarstvo*. 53(3): 175-194.

52. Rako A., Kalit S., Tudor Kalit M. (2016). Hranjiva vrijednost i potrošačka prihvatljivosti bračke skute. Zbornik radova. 51st Croatian and 11th International Symposium on Agriculture (Pospišil M., Vnućec I., Ur.). Opatija, Hrvatska. 360-363.
53. Renner E. (1983). Milk and dairy products in human nutrition. Volkswirtschaftlicher Verlag, W-GmbH, Munchen.
54. Režek Jambrak, A. (2008). Utjecaj ultrazvuka na fizikalna i funkcionalna svojstva proteina sirutke. Doktorska disertacija. Prehrambeno-biotehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu.
55. Sabadoš D. (1958). Bohinjska skuta. Mljekarstvo. 8(5): 98-107.
56. Salvatore E., Pes M., Falchi G., Pagnozzi D., Furesi S., Fiori M., Roggio T., Addis M. F., Pirisi A. (2014). Effect of whey concentration on protein recovery in fresh ovine ricotta cheese. Journal of Dairy Science. 97: 4686–4694.
57. Slanovec T. (1973). Značaj kontrole randmana kod standardizacije kvalitete ementalnog sira. Mljekarstvo. 23(6): 129-134.
58. SPSS (2012). SPSS for Windows user's guide. Version 21. SPSS Inc., Chicago, USA.
59. Stanzer D., Stehlik-Tomas V., Gulan Zetić V., Manenica J. (2002). Sirutka – alternativna sirovina za proizvodnju prehrambenog kvasca. Mljekarstvo. 52(2): 113-124.
60. Storry J. E., Grandison A. S., Millard D., Owen A. J., Ford G. D. (1983). Chemical composition and coagulating properties of renneted milks from different breeds and species of ruminants. Journal of Dairy Research. 50: 215–229.
61. Stroszel J., Dominec J. (1979). Utjecaj nekih tehnoloških postupaka na kvalitetu proteina iz surutke. Mljekarstvo. 29(9): 207-212.
62. Tratnik Lj. (1986). Uloga sirutke u dojenačkoj harni. Prehrambeno-tehnološka i biotehnološka revija. 24(2-3): 139-144.

63. Tratnik Lj. (1998): Mlijeko – tehnologija, biokemija i mikrobiologija. Hrvatska mljekarska udruga, Zagreb.
64. Tratnik Lj. (2003). Uloga sirutke u proizvodnji funkcionalne mliječne hrane. *Mljekarstvo*. 53(4): 325-352.
65. Tratnik Lj., Božanić R. (2012). Mlijeko i mliječni proizvodi. Hrvatska mljekarska udruga, Zagreb.
66. Vasey C. (2006). The Whey Prescription: The Healing Miracle in Milk. Healing Arts Press, Rochester.
67. Vieira Arriaga T. (2011). Controlled and tailored denaturation and aggregation of whey proteins. Doktorska disertacija. Technical University of Lisbon.
68. Zadow J. G. (1986). Utilization of Milk Components Whey. U: *Modern Dairy Technology Volume 1, Advances in Milk processing* (Robinson R. K., Ur.), Elsevier Applied Science Publishers, London. 273-316.

Elektronički izvori:

1. < https://en.wikipedia.org/wiki/Bovine_serum_albumin>. Pristupljeno 4. travnja 2018.

7. Popis slika i tablica

POPIS SLIKA

Slika	Naslov slike	Stranica
2.2.3.1.	Albumin krvnog seruma	7
2.4.1.	Sposobnost želiranja proteina sirutke kod pH = 5 (a, b) i pH = 8 (c, d)	11
2.5.1.1.	Faze tehnološkog procesa proizvodnje Istarske skute: a) Zagrijavanje sirutke u sirnom kotlu (u domaćinstvu); b) Zagrijavanje sirutke u sirnoj kadi (u industriji); c) Stavljanje skute u perforirane plastične kalupe; d) Konačni izgled Istarske skute	13
3.1.1.	Shema tehnološkog procesa proizvodnje bračke skute	16
3.1.2.	Prikupljanje sirutke nakon odvajanja sirnog gruša u kalupe	17
3.1.3.	Puknuće izdvojenog sloja denaturiranih proteina sirutke	17
3.1.4.	Izdvajanje sirutke bez prešanja	18
3.1.5.	Premještanje skute u kuhinjsko cjedilo	18
3.1.6.	Izgled bračke skute	18
3.5.1.	Uzimanje uzorka za test kompresije	20
3.5.2.	Uzorak postavljen na radnu površinu	21
3.5.3.	Test kompresije i grafički prikaz rezultata	21

POPIS TABLICA

Tablica	Naslov tablice	Stranica
2.1.1.	Prosječan sastav slatke i kisele sirutke (g/L)	3
2.2.1.	Koncentracija sirutkinih proteina u kravljem, ovčjem i kozjem mlijeku	5
2.5.1.	Nazivi albuminskih sireva u nekim državama svijeta	12
4.1.1.	Fizikalno-kemijska svojstva sirutke	23
4.2.1.	Fizikalno-kemijska svojstva bračke skute	25
4.3.1.	Učinkovitost prijelaza mliječne masti i proteina iz sirutke u skutu	26
4.4.1.	Utjecaj trajanja zagrijavanja sirutke na randman i teksturu bračke skute	27

8. Životopis autora

Martina Levak rođena je 2. studenog 1993. godine u Koprivnici. Završila je osnovnu školu u Svetom Petru Orehovcu te Srednju školu u Koprivnici, smjer farmaceutski tenhičar. 2013. godine upisala je preddiplomski stručni studij prehrambene tehnologije na Veleučilištu u Karlovcu, a završila ga je u rujnu 2016. godine obranom završnog rada pod nazivom „Utjecaj inhibitorске, mikrobiološke i analitike somatskih stanica na kvalitetu mlijeka u četiri najproizvodnije županije RH“ pod vodstvom dr. vet. med. Vedrana Slijepčevića. Iste godine upisala je diplomski studij „Proizvodnja i prerada mlijeka“ na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Tijekom studija sudjelovala je u promociji Zavoda za mljekarstvo i diplomskog studija Proizvodnje i prerade mlijeka na Danima otvorenih vrata Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Od slobodnih aktivnosti hobi joj je šivanje.